

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

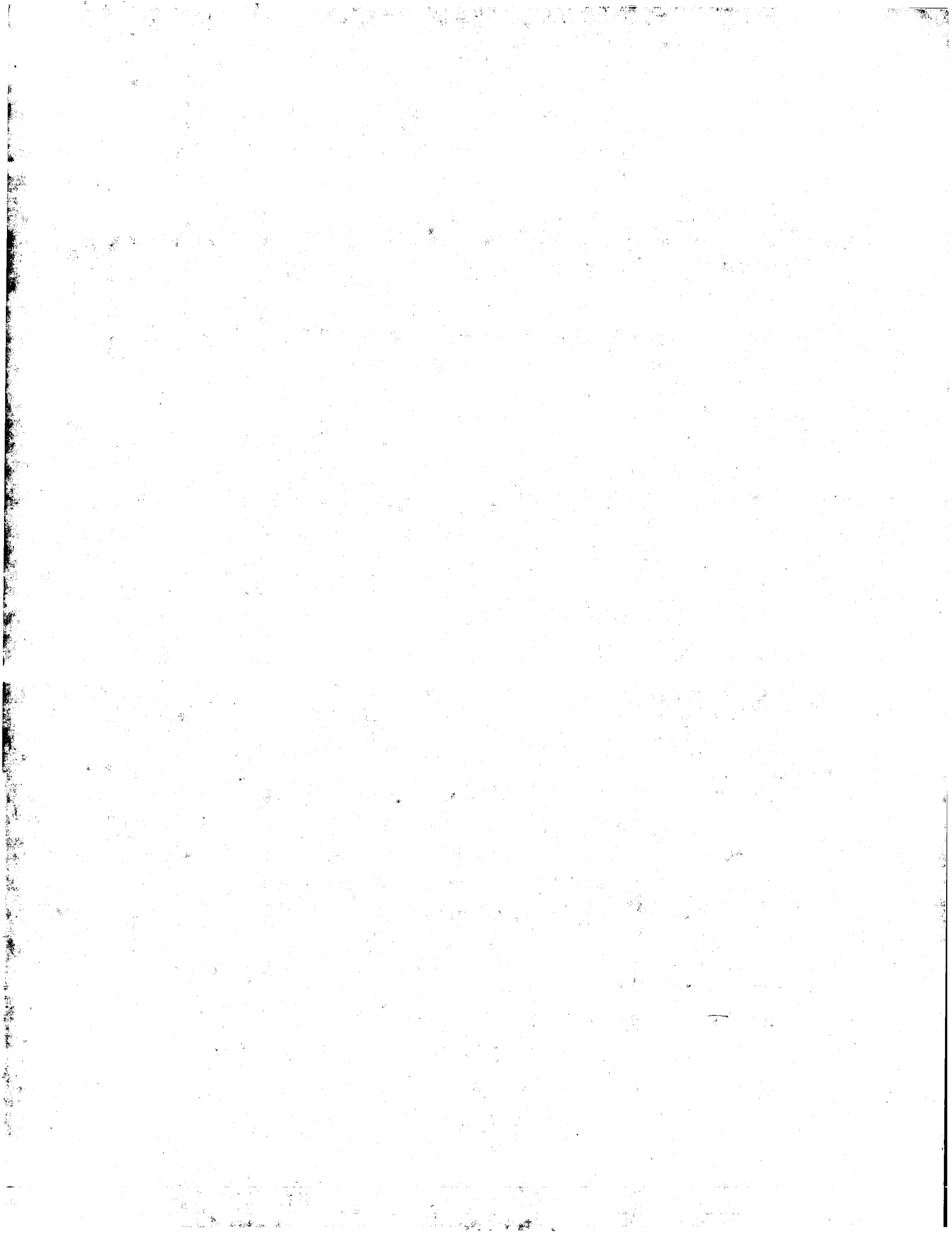
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



© EPODOC / EPO

PN - JP10001619 A 19980106
PD - 1998-01-06
PR - JP19960153916 19960614
OPD - 1996-06-14
TI - COPPER PHTHALOCYANINE PIGMENT COMPOSITION FOR
PUBLISHING GRAVURE INK
IN - TOMIMORI KAZUNOBU
PA - DAINIPPON INK & CHEMICALS
IC - C09B67/20 ; C07D487/22 ; C09B67/50 ; C09D11/02

© WPI / DERWENT

TI - Copper phthalocyanine pigment composition for rotogravure ink -
comprises a copper phthalocyanine dry grinding product comprising
alpha and beta type mixture and a copper phthalocyanine
derivative.

PR - JP19960153916 19960614
PN - JP10001619 A 19980106 DW199811 C09B67/20 007pp
PA - (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM INC
IC - C07D487/22 ; C09B67/20 ; C09B67/50 ; C09D11/02
AB - J10001619 A copper phthalocyanine pigment composition for
rotogravure ink comprises: (1) a copper phthalocyanine dry
grinding product comprising alpha - and beta -type mixture
prepared by dry grinding crude beta -copper phthalocyanine; and
(2) a copper phthalocyanine derivative of formula
 $\text{CuPc}-(\text{CH}_2\text{NR}_1\text{R}_1)_n$ (I) and $\text{CuPc}-(\text{SO}_2\text{NHANR}_2\text{R}_2)_m$ (II).
- In (I), CuPc = copper phthalocyanine residue; $n = 1-3$; and $\text{R}_1 = \text{H}$
or 1-2C alkyl.
- In (II), $m = 1-3$; $\text{R}_2 = 1-4\text{C}$ alkyl; and A = 2-4C saturated alkylene.
- ADVANTAGE - The composition has good concentration, fluidity
and storage stability without using grinding aid, wetting agent,
organic solvent and water.
- (Dwg.0/0)

OPD - 1996-06-14
AN - 1998-114899 [11]

© PAJ / JPO

PN - JP10001619 A 19980106
PD - 1998-01-06
AP - JP19960153916 19960614

- IN - TOMIMORI KAZUNOBU
- PA - DAINIPPON INK & CHEM INC
- TI - COPPER PHTHALOCYANINE PIGMENT COMPOSITION FOR PUBLISHING GRAVURE INK
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of providing a gravure ink excellent in concentration, fluidity and storage stability, comprising a ground material of copper phthalocyanine by a dry method, in which both α and β type copper phthalocyanines exist, and a specific copper phthalocyanine derivative.
- SOLUTION: This composition comprises (A) a ground material of copper phthalocyanine by grinding a crude β type copper phthalocyanine by a dry method, in which both α and β type copper phthalocyanines exist, and (B) a copper phthalocyanine derivative selected from (i) a copper phthalocyanine derivative of formula I (CuPc is a copper phthalocyanine residue; (n) is 1-3; R₁ is H or a 1-2C alkyl) and (ii) a copper phthalocyanine derivative of formula II ((m) is 1-3; R₂ is 1-4C alkyl; A is a 2-4C saturated alkylene). Preferably, the component A has 0.01-0.05 μ m primary particle diameters, 5-10m²/g specific surface area and 40-70wt.% α type copper phthalocyanine content.
- I - C09B67/20 ; C07D487/22 ; C09B67/50 ; C09D11/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1619

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

| (51) Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 9 B 67/20 | | | C 0 9 B 67/20 | G |
| C 0 7 D 487/22 | | | C 0 7 D 487/22 | |
| C 0 9 B 67/50 | | | C 0 9 B 67/50 | |
| C 0 9 D 11/02 | PTF | | C 0 9 D 11/02 | PTF |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-153916

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月14日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 富盛 和宣

千葉県佐原市玉造50-2

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物

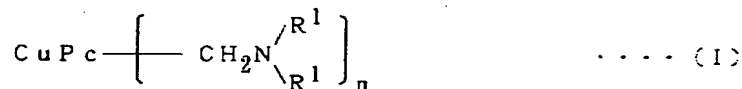
(57) 【要約】

【課題】 磨砕助剤、湿潤剤、有機溶剤、水を使用することなく、出版グラビアインキに使用した場合に、濃度、流動性、貯蔵安定性に優れた銅フタロシアニン顔料組成物を提供すること。

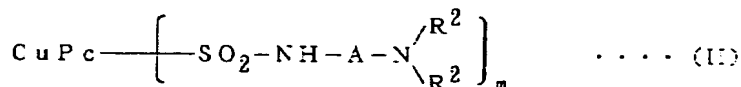
【解決手段】 (1) β 型銅フタロシアニンのクルードを乾式磨砕して得られる α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物、及び(2) フタロシアニン骨格に、アミノメチル基、アルキルアミノメチル基、ジアルキルアミノメチル基、アミノアルキルアミノスルホニル基、アルキルアミノアルキルアミノスルホニル基又はジアルキルアミノアルキルアミノスルホニル基を有する銅フタロシアニン誘導体を含有する出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) β 型銅フタロシアニンのクルードを乾式磨砕して得られる α 型と β 型が混在した銅フタロ



(式中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表わし、nは1～3の整数を表わし、R¹は水素原子又は炭素原子数1～2のアルキル基を表わす。)で表わされる銅フタ



(式中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表わし、mは1～3の整数を表わし、R²は炭素原子数1～4のアルキル基を表わし、Aは炭素原子数2～4の線状又は分岐状の飽和アルキレン基を表わす。)で表わされる銅フタロシアニン誘導体から成る群から選ばれる銅フタロシアニン誘導体を含む出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物。

【請求項2】 β 型銅フタロシアニンのクルードを乾式磨砕して得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンを含有する銅フタロシアニンの乾式磨砕物が、その一次粒子径が0.01～0.05 μm の範囲にあり、その比表面積が5～10 m^2/g の範囲にあり、かつ α 型銅フタロシアニンの含有率が40～70重量%の範囲にある請求項1記載の出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物。

【請求項3】 銅フタロシアニン顔料組成物中に請求項1記載の銅フタロシアニン誘導体を0.5～20重量%の範囲で含有する請求項1又は2記載の出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物。

【請求項4】 銅フタロシアニン顔料組成物中に請求項1記載の銅フタロシアニン誘導体を2～15重量%の範囲で含有する請求項1又は2記載の出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、出版グラビアインキ中において、銅フタロシアニン顔料の濃度、流動性、貯蔵安定性を著しく改善し得る銅フタロシアニン顔料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、出版グラビアインキ用に使用される β 型銅フタロシアニン顔料としては、(1)特開昭51-28119号公報には、銅フタロシアニンのクルードを、塩化ナトリウムのような水溶性無機塩から成る磨砕助剤及びジエチレングリコール、エチレングリコール等のポリオール類、アルコール又はアミン等の有機液体と共に、ニーダー又はシンブソンミックスマラー等の磨砕機を用いて湿式磨砕する、いわゆるソルベントソル

シアニンの乾式磨砕物と、

(2)(a)一般式(I)

【化1】

ロシアニン誘導体、及び(b)一般式(II)

【化2】

トミリング法によって顔料化して得た混練物を、水に溶解して水洗、ろ過することによって水溶性無機塩である磨砕助剤と有機液体を除去して顔料を得る方法が開示されている。また、(2)特開昭50-157419号公報及び特開昭52-69435号公報には、磨砕助剤及び有機液体の不存在下に銅フタロシアニンのクルードを、ボールミル、アトライターのような磨砕機を使用して乾式磨砕する、いわゆるドライミリング法によって、クルード銅フタロシアニンの乾式磨砕物を得た後、この銅フタロシアニンのクルードの乾式磨砕物が微細化に伴って結晶型が一部 β 型から α 型へ転移して、強く凝集しているため、この α 型と β 型が混在した乾式磨砕物を水とキシレンの混合溶液、又は水とアルコールの混合溶液等の結晶化溶剤と加熱することによって、 α 型を β 型に転移させると共に、結晶粒子を大きくして分散させた後、結晶化溶剤を蒸留によって留去して顔料を得る方法が開示されている。これらの方法等によって得られた β 型銅フタロシアニン顔料は、銅フタロシアニン誘導体を用いて処理された上で、実用に供されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、(1)特開昭51-28119号公報に記載された方法では、 β 型銅フタロシアニンのクルードに対して、多量の水溶性無機塩である磨砕助剤と、その磨砕物を良好なウェットニング状態に保つ為に、多量の有機液体である湿潤剤を使用するため、生産コストが増大し、また、長時間磨砕したり、ウェットケーキを乾燥するのに多大なエネルギーを必要とするなどの問題点があった。また、この方法では、大量の排水を処理する必要があり、多大な排水処理費用と手間がかかる、あるいは、この排水から磨砕助剤と湿潤剤を回収するには、溶剤回収設備と多大なエネルギーが必要であるという問題点もあった。

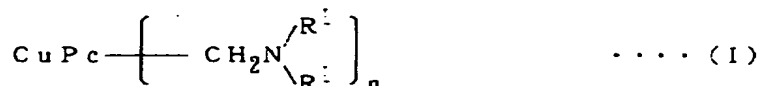
【0004】また、(2)特開昭50-157419号公報及び特開昭52-69435号公報に記載された方法では、多量の有機溶剤を使用するために、作業環境の溶剤による汚染があること、溶剤回収設備と多大なエネルギーが必要であるほか、ウェットケーキを乾燥するのに多大なエネルギーを必要とするなどの問題点があっ

た。

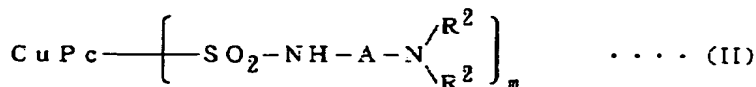
【0005】本発明が解決しようとする課題は、磨砕助剤、湿潤剤、有機溶剤、水を使用することなく、出版グラフィインキに使用した場合に、濃度、流動性、貯蔵安定性に優れた銅フタロシアニン顔料組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、上記のソルトミリング法に依って得られた α 型銅フタロシアニン顔料、又はドライミリング法によって得られた α 型と β 型が混在した乾式磨砕物を結晶化溶剤との加熱処理に依って得られた β 型銅フタロシア



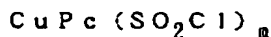
【0009】(式中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表わし、nは1～3の整数を表わし、 R^1 は水素原子又は炭素原子数1～2のアルキル基を表わす。)で表わされる銅フタロシアニン誘導体、及び(b)一般式(I



【0011】(式中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表わし、mは1～3の整数を表わし、 R^2 は炭素原子数1～4のアルキル基を表わし、Aは炭素原子数2～4の環状又は分岐状の飽和アルキレン基を表わす。)で表わされる銅フタロシアニン誘導体から成る群から選ばれた銅フタロシアニン誘導体を含む出版グラフィインキ用銅フタロシアニン顔料組成物を提供する。

【0012】本発明で用いるドライミリング法によって得られた α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物は、銅フタロシアニンのクルードを無機塩等の磨砕助剤を用いないで、例えば、アトライター又はボールミル等の磨砕機で乾式磨砕によって得ることができるが、これらの例に限定されるものではない。

【0013】ドライミリング法によって得られた α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物は、その一次粒子の大きさ、その比表面積の程度、その α 型銅フタロシアニンの含有率の程度等に限定されず、いずれもが使用できるが、一次粒子径が0.01～0.



【0017】(式中、CuPc及びmは一般式(II)における場合と同じ定義である。)で表わされる銅フタロシアニンスルフォニルクロライド1モルと、一般式(I



【0019】(式中、A及び R^2 は一般式(II)における場合と同じ定義である。)で表わされるジアミン1～3モルを用いて、常法により水中、有機溶媒中又は水と

ニン顔料に代えて、ドライミリング法によって得られた α 型と β 型が混在した乾式磨砕物を用いると共に、特定の銅フタロシアニン誘導体を含む顔料組成物が上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(1) β 型銅フタロシアニンのクルードを乾式磨砕して得られる α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物と、(2)(a)一般式(I)

【0008】

【化3】

(I)

【0010】

【化4】

0.5 μm の範囲にあり、また、その比表面積が、5～10 m^2/g の範囲にあり、また α 型銅フタロシアニンの含有率が、40～70重量%の範囲にある乾式磨砕物が好ましい。

【0014】本発明で用いる一般式(I)で表わされる銅フタロシアニン誘導体としては、公知の化合物が特に制限なく使用することができる。そのような銅フタロシアニン誘導体としては、例えば、アミノメチル銅フタロシアニン、ジメチルアミノメチル銅フタロシアニン、ジエチルアミノメチル銅フタロシアニン等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いることも、2種以上混合して用いることもできる。

【0015】また、本発明で用いる一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体は、例えば、一般式(II

【0016】

【化5】



(I)

【0018】

【化6】

の混合溶媒中で反応させることにより容易に製造することができる。

【0020】上記反応に用いるジアミンとしては、例え

ば、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノブチルアミン、ジエチルアミノブチルアミン、ジブチルアミノブチルアミン、ジブチルアミノブチルアミンが挙げられる。これらのジアミンは、単独で用いることも、2種以上混合して用いることもできる。

【0021】本発明で使用する一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体の使用量は、銅フタロシアニンのクルードを乾式磨砕して得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物100重量部に対して、0.5~20重量部の範囲が好ましく、2~15重量部の範囲が特に好ましい。

【0022】銅フタロシアニンのクルードを乾式磨砕して得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物と、一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体を混合して、本発明の顔料組成物とする方法は、いかなる方法でもよく、例えば、①一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体を、銅フタロシアニンの乾式磨砕物に粉末の状態で混合する方法、ないしは乾式磨砕機の中へ加える方法；②銅フタロシアニンのクルードに、一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体を粉末の状態で混合した後、乾式磨砕を行なう方法；③銅フタロシアニンのクルードのスラリー中に一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体を混合して、ろ過、水洗、乾燥してから乾式磨砕する方法；④銅フタロシアニンのクルードのウェットケーキと一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体のウェットケーキ同志を混合し、乾燥してから乾式磨砕する方法；⑤銅フタロシアニンのクルードの存在下で一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体を形成させた後、ろ過、水洗、乾燥してから乾式磨砕を行なう方法；⑥銅フタロシアニンのクルードを乾式磨砕して得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンを含有する乾式磨砕物をベヒクルに分散させる工程で一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体を加える方法；⑦ β 型銅フタロシアニンのクルードを乾式磨砕して得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンを含有する乾式磨砕物を分散させたインキ中へ、一般式(I)及び一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体を分散させたインキを加える方法、等が挙げられるが、これらの例に限定されるものではない。通常、上記①及び②の方法で十分な効果が得られる。

【0023】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳しく説明する。以下の実施例及び比較例において、

「部」は「重量部」を表わす。

【0024】<合成例1>攪拌機、温度計を備えた容量1000mlの坩堝容器にフタルイミドメチル銅フタロシアニンのウェットケーキ2400部(フタルイミドメチル銅フタロシアニンの乾燥重量で600部に相当)及び水3800部を加え、充分に分散させた後、20%水酸化ナトリウム水溶液860部を加え、攪拌下に85℃で2時間反応させた後、20%塩酸1200部を加え、更に攪拌下に85℃で2時間反応させた。反応終了後、20%水酸化ナトリウム水溶液530部を加えて反応混合物を弱アルカリ性とした後、結晶を浮別し、浮別した結晶を水洗してアミノメチル銅フタロシアニンウェットケーキ1440部(アミノメチル基を平均1.4個有するアミノメチル銅フタロシアニン；乾燥重量で432部に相当)を得た。このウェットケーキ100部を、70~80℃で乾燥させて、アミノメチル銅フタロシアニン30部を得た。

【0025】<合成例2>攪拌機及び温度計を備えた容量1000mlのオートクレーブに、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニンのウェットケーキ100部(アミノメチル銅フタロシアニンの乾燥重量で30部に相当)、水400部、88%ギ酸27部(アミノ基に対して7.6倍モル)及び80%パラホルムアルデヒド6部(アミノ基に対して2.3倍モル)を仕込み、攪拌下に1時間かけて140℃に昇温させた後、同温度で5時間反応させた。反応中のオートクレーブ内は、圧力が上昇し、5.0~5.5kg/cm²になっていた。反応終了後、室温まで冷却し、脱ガスした後、反応混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液71部を加えて弱アルカリ性とした後、結晶を浮別し、浮別した結晶を水洗してジメチルアミノメチル銅フタロシアニンのウェットケーキを得た。このウェットケーキを、70~80℃で乾燥させて、ジメチルアミノメチル銅フタロシアニン30部を得た。

【0026】<合成例3>攪拌機及び温度計を備えた容量1000mlのガラス製反応容器にクロルスルホン酸1000部を仕込んだ後、攪拌しながら塩化チオニル200部を加えた。この混合物を攪拌しながら冷却し、40℃以下で、 β 型銅フタロシアニンのクルード(大日本インキ化学工業(株)製の「Fastogen Blue AC」)250部を仕込んだ。更に、40℃以下で1時間攪拌した後、1時間かけて90℃迄昇温した。反応温度を90±0.5℃に保ちながら7時間反応させた後、内温を20℃以下迄冷却した。攪拌機及び温度計を備えた2000mlビーカーに水300部及び砕氷700部を入れ、氷水を攪拌しながら、5℃以下に保ちながら上記反応液を徐々に取り出した後、析出した結晶を浮別し、浮別した結晶を5℃以下の氷水で洗液のpHが3以上となるまで水洗して銅フタロシアニンスルホンクロライドウェットケーキ1568部(1分子中にスルホ

ニルクロライド基を平均1.3個有する銅フタロシアニンスルホニルクロライド(乾燥重量で290部に相当)を得た。

【0027】次に、攪拌機及び温度計を備えた容量2000mlのガラス製反応容器に水150部及び碎氷300部を入れ、氷水を攪拌しながら、ジメチルアミノプロピルアミン210部を加えて、溶液の温度を5℃以下に維持し、攪拌しながら、上記で得た銅フタロシアニンスルホニルクロライドウエットケーキ1568部(乾燥重量で290部に相当)を少しずつ加えた後、0～5℃で1時間反応させた後、温度を徐々に上げ、2時間後に25℃とした。その後、25℃で更に2時間攪拌を続けた。

【0028】攪拌機及び温度計を備えた容量10000mlの珪藻製の容器に、水5000部を仕込み、攪拌しながら上記反応液を少しずつ取り出した。その後、水を3500部追加した後、温度を80～85℃に昇温して、その後80～85℃で6時間攪拌して結晶を成長させた。その後、結晶を分別し、分別した結晶を水洗した後、70～80℃で乾燥させて、銅フタロシアニンジメチルアミノプロピルスルホアミド297部を得た。

【0029】＜合成例4＞合成例3において、ジメチルアミノプロピルアミン210部に代えて、ジエチルアミノエチルアミン240部を使用した以外は、合成例3と同様にして銅フタロシアニンジエチルアミノエチルスルホアミド310部を得た。

【0030】＜合成例5＞合成例3において、ジメチルアミノプロピルアミン210部に代えて、ジエチルアミノプロピルアミン269部を使用した以外は合成例3と同様にして、銅フタロシアニンジエチルアミノプロピルスルホアミド313部を得た。

【0031】＜合成例6＞合成例3において、ジメチルアミノプロピルアミン210部に代えて、ジブチルアミノプロピルアミン384部を使用した以外は合成例3と同様にして、銅フタロシアニンジブチルアミノプロピルスルホアミド319部を得た。

【0032】＜実施例1＞容量5リットルのアトライター(三井鉱山株式会社製の「MA-1D型」)に、3/8インチスチールボール13500部、及びβ型銅フタロシアニンのクルード(大日本インキ化学工業(株)製の「Fastogen Blue B. 81」)500部を仕込み、温度80℃、300回転/分で80分間乾式磨砕して、α型とβ型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物(αの含有率が62%の乾式磨砕物)495部を得た。この銅フタロシアニンの乾式磨砕物の平均一次粒子径は0.03μm、比表面積は7m²/gであった。

【0033】合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末7.5部と、α型とβ型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物92.5部とを1000mlポリ瓶

を用いて混合して顔料組成物を得た。

【0034】この顔料組成物20部に、トルエン45部、出版グラビアインキ用ワニス(荒川化学工業(株)製の「ワニス」)185部を加え、ボールミリングして出版グラビア用インキ250部を得た。

【0035】このようにして得た出版グラビア用インキについて、以下の方法により、濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0036】＜濃度の評価方法＞出版グラビア用インキを0.15mmバーコーターを用いてヘンリーコート紙に塗布した。この塗布膜を目視判定することによって、濃度の高い方から◎、○、△、×、××の5段階に評価した。

【0037】＜流動性の評価方法＞ブルックフィールド粘度計(No.2ローター又はNo.3ローター)を用いて、20℃、60回転/分の条件でインキの粘度を測定した。

【0038】＜貯蔵安定性の評価方法＞50℃で3日間貯蔵したインキの粘度を、ブルックフィールド粘度計(No.2ローター又はNo.3ローター)を用いて、20℃、60回転/分の条件で測定した。

【0039】＜比較例1＞実施例1において、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末を使用せずに、実施例1で使用したα型とβ型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物20部を用いた以外は、実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0040】＜比較例2＞実施例1において、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末に代えて、銅フタロシアニンスルホン酸ステアリルアミン塩(1分子中にスルホン酸基を平均1.1個有する銅フタロシアニンスルホン酸ステアリルアミン塩)を用いた以外は、実施例1と同様にして顔料組成物を得た。

【0041】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0042】＜比較例3＞実施例1において、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末に代えて、銅フタロシアニンジスルホン酸ステアリルアミン塩(1分子中にスルホン酸基を平均2.3個有する銅フタロシアニンジスルホン酸ステアリルアミン塩)を用いた以外は、実施例1と同様にして顔料組成物を得た。

【0043】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0044】＜実施例2＞実施例1において、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末に代えて、合

成例2で得たジメチルアミノメチル銅フタロシアニン粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして顔料組成物を得た。

【0045】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0046】＜実施例3＞実施例2において、合成例2で得たジメチルアミノメチル銅フタロシアニン粉末と、実施例1で得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物との混合割合を7.5部：92.5部から3部：97部に変更した以外は、実施例2と同様にして顔料組成物を得た。

【0047】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0048】＜実施例4＞実施例2において、合成例2で得たジメチルアミノメチル銅フタロシアニン粉末と、実施例1で得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物との混合割合を7.5部：92.5部から12部：88部に変更した以外は、実施例2と同様にして顔料組成物を得た。

【0049】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0050】＜実施例5＞実施例1において、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末に代えて、合成例3で得た銅フタロシアニンジメチルアミノプロピルスルホアミド粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして顔料組成物を得た。

【0051】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0052】＜実施例6＞容量5リットルのアトライター（三井鉱山株式会社製の「MA-1D型」）に、3/8インチスチールボール13500部、 β 型銅フタロシアニンのクルード（大日本インキ化学工業（株）製の「Fastogen Blue B. 81」）462.5部及び合成例3で得た銅フタロシアニンジメチルアミノプロピルスルホアミド37.5部を仕込み、温度80℃、300回転/分で80分間乾式磨砕して、 α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物（ α の含有率が66%の乾式磨砕物）495部を得た。この銅フタロシアニンの乾式磨砕物の平均一次粒子径は0.03 μ m、比表面積は7m²/gであった。

【0053】このようにして得た銅フタロシアニンの乾式磨砕物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用

インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0054】＜比較例4＞実施例6において、銅フタロシアニンジメチルアミノプロピルスルホアミド37.5部に代えて、銅フタロシアニンジスルホン酸ステアリルアミン塩（1分子中にスルホン酸基を平均2.3個有する銅フタロシアニンジスルホン酸ステアリルアミン塩）37.5部を用いた以外は、実施例6と同様にして、 α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの乾式磨砕物（ α の含有率が66%の乾式磨砕物）498部を得た。

【0055】このようにして得た銅フタロシアニンの乾式磨砕物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0056】＜実施例7＞実施例5において、銅フタロシアニンジメチルアミノプロピルスルホアミド粉末と、実施例1で得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの粗顔料（乾式磨砕物）の粉末との混合割合を7.5部：92.5部から3部：97部に変更した以外は、実施例5と同様にして顔料組成物を得た。

【0057】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0058】＜実施例8＞実施例5において、銅フタロシアニンジメチルアミノプロピルスルホアミド粉末と、実施例1で得た α 型と β 型が混在した銅フタロシアニンの粗顔料（乾式磨砕物）の粉末との混合割合を7.5部：92.5部から12部：88部に変更した以外は、実施例5と同様にして顔料組成物を得た。

【0059】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0060】＜実施例9＞実施例1において、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末に代えて、合成例4で得た銅フタロシアニンジエチルアミノエチルスルホアミド粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして顔料組成物を得た。

【0061】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0062】＜実施例10＞実施例1において、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末に代えて、合成例5で得た銅フタロシアニンジエチルアミノプロピルスルホアミド粉末を用いた以外は、実施例1と同様に

して顔料組成物を得た。

【0063】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0064】＜実施例1＞実施例1において、合成例1で得たアミノメチル銅フタロシアニン粉末に代えて、合成例6で得た銅フタロシアニンジブチルアミノアロピ

ルスルホアミド粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして顔料組成物を得た。

【0065】このようにして得た顔料組成物を用いて実施例1と同様にして出版グラビア用インキを製造し、実施例1と同様にして濃度、流動性及び貯蔵安定性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0066】

【表1】

| | 濃度 | 粘 度 (セゾグ・イ ²) | 貯蔵安定性 (セゾグ・イ ²) | 粘度上昇率 (%) |
|--------|------|------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 実施例 1 | ◎ | 98 | 151 | 54.1 |
| 比較例 1 | × | 454 | 541 | 19.2 |
| 比較例 2 | × | 336 | 513 | 52.6 |
| 比較例 3 | ×～×× | 890 | 919 | 3.3 |
| 実施例 2 | ◎—○ | 76 | 117 | 53.9 |
| 実施例 3 | ◎ | 125 | 206 | 64.8 |
| 実施例 4 | ○ | 66 | 98 | 48.5 |
| 実施例 5 | ◎—○ | 76 | 114 | 50.0 |
| 実施例 7 | ◎ | 130 | 224 | 72.3 |
| 実施例 8 | ○ | 68 | 103 | 51.5 |
| 実施例 6 | ◎ | 80 | 129 | 61.3 |
| 比較例 4 | × | 398 | 553 | 38.9 |
| 実施例 9 | ◎—○ | 84 | 136 | 61.9 |
| 実施例 10 | ◎—○ | 76 | 116 | 52.6 |
| 実施例 11 | ○ | 80 | 124 | 55.0 |

【0067】表1に示した結果から、本発明のフタロシアニン顔料組成物を用いた各実施例の出版グラビア用インキは、濃度が高く、流動性に優れ、貯蔵安定性の評価においても、比較例のインキの粘度よりも極めて低く、貯蔵安定性に優れていることが理解できる。

【0068】

【発明の効果】本発明の出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物は、出版グラビアインキに使用した場合に、濃度、流動性、貯蔵安定性に優れたものである。

【0069】また、本発明の出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物は、磨砕助剤、湿潤剤、有機溶剤及び水を使用しないで、高品位の顔料を製造することができるので、従来技術のソルベントソルトミリング或いはドライミリング法で得た乾式磨砕物を溶剤を用いて顔料化して得られる銅フタロシアニン顔料組成物と比較

して、原料費、廃水処理に要する費用及び磨砕助剤、湿潤剤、有機溶剤の回収に要する費用が削減でき、作業環境の溶剤汚染がないという利点がある。

【0070】更に、本発明の出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物は、その製造に際し、顔料化工程を必要としないので、設備化設備が不要で、顔料化に要するエネルギーを低減でき、しかも生産量の増大が極めて容易であるという利点がある。

【0071】更にまた、本発明の出版グラビアインキ用銅フタロシアニン顔料組成物は、従来技術のソルベントソルトミリング或いはドライミリング法で得た乾式磨砕物を溶剤を用いて顔料化して得られる銅フタロシアニン顔料組成物と比較して、カサが半減するので、単位容積当たりの充填量が増す結果、容器費及び輸送費を削減できるという利点がある。

